

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286987

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 1/06		9547-4H	C 1 0 G 1/06	B
		9547-4H		E
B 0 1 J 31/04			B 0 1 J 31/04	M

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-102477

(22) 出願日 平成8年(1996)4月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年10月26日～  
10月27日 社団法人日本エネルギー学会開催の「第32回  
石炭科学会議」において文書をもって発表

(71) 出願人 000230744

日本褐炭液化株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 相田 哲夫

福岡県飯塚市大字幸袋781-301

(72) 発明者 山西 一誠

福岡県福岡市西区金武1725-54

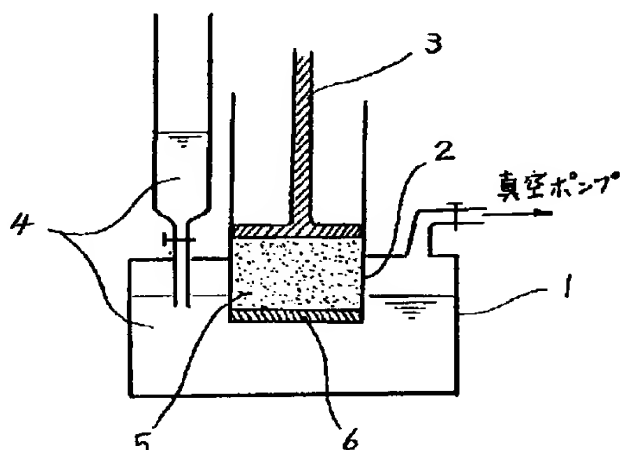
(74) 代理人 弁理士 明田 莞

(54) 【発明の名称】 石炭の液化方法

(57) 【要約】

【構成】 石炭を溶剤及び触媒の共存下で水添する水添工程を含む石炭の液化方法において、前記触媒として石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に可溶な遷移金属化合物を用い、かつ、水添工程に先立って、前記触媒を前記有機溶媒に溶解させてなる溶液を石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより石炭に触媒を担持させることを特徴とする石炭の液化方法。

【効果】 触媒担持工程が簡便であると共に、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率の向上が図れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率（油分収率）を達成し得るようになる。



## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭を溶剤及び触媒の共存下で水添する水添工程を含む石炭の液化方法において、前記触媒として石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に可溶な遷移金属化合物を用い、かつ、水添工程に先立って、前記触媒を前記有機溶媒に溶解させてなる溶液を石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより石炭に触媒を担持させることを特徴とする石炭の液化方法。

【請求項2】 前記有機溶媒として25℃における石炭に対する平衡膨潤値が1.3以上の有機溶媒を用いる請求項1記載の石炭の液化方法。

【請求項3】 前記遷移金属化合物が、鉄のカルボン酸塩、又は／及び、ニッケルのカルボン酸塩である請求項1又は2記載の石炭の液化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭の液化方法に関し、詳細には、触媒の存在下で石炭を水添する水添工程を含む石炭の液化方法に関する技術分野に属する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の資源エネルギー事情から石油に替わる液体燃料の開発が強く望まれている。特に、石炭はその埋蔵量が豊富なことから、石炭を効率良く液化し、液体燃料を得る技術の確立が重要な課題となっている。このため従来より石炭の液化方法が種々提案されているが、代表的な石炭の液化方法としては、乾燥及び粉碎された石炭を溶剤と混合してスラリー状混合物とし、高温高圧下で水素ガスを添加して水添反応を起こさせ、液化させるものである。

【0003】かかる石炭の水添反応（液化反応）を起こさせる際、原料石炭の種類によっては触媒を添加することなく、石炭中に含有される触媒成分を利用することもあるが、一般には水添反応の効率を高めるために前記スラリー状混合物に触媒が添加され、そして水添反応に供され、触媒及び溶剤の共存下で石炭を水添する方法が採用される。

【0004】この水添反応を起こさせるにあたり、石炭と触媒の接触効率をいかに向上させるかが重要な課題であり、石炭と触媒の接触効率向上のためのさまざまな方法、例えば、①合成した超微粒子触媒を用いる方法、②触媒を微粉碎して用いる方法（微粉碎触媒を用いる方法）、③溶剤に可溶な触媒（以降、油溶性触媒という）を用いる方法、或いは、④触媒金属をイオン交換法により石炭に分散担持させる方法等が提案されている。しかしながら、これらの方法はそれぞれ下記の如き問題点を有している。

【0005】即ち、石炭は高度に架橋された高分子化合物であるため、石炭内部に埋没している石炭の反応性部位と触媒との接触効率の向上が重要である。この観点か

## 2

らすれば、①及び②の方法では、合成超微粒子触媒及び微粉碎触媒は通常の粉末状触媒に比べて石炭との接触効率は優れるものの、接触は主として石炭外表面に限られるので、石炭内部の反応性部位と触媒との接触という点では不十分である。また、③の油溶性触媒を用いる方法も、触媒の石炭内部への進入は充分とはいえない。

【0006】又、④のイオン交換法により触媒金属を石炭に分散担持させる方法には、分散担持させたものは石炭内部の反応性部位と触媒金属との接触は優れているものの、イオン交換、洗浄、濾過、乾燥、解砕という触媒担持工程が必要であり、その工程が煩雑であるという問題点がある。

【0007】従って、効率よく石炭液化を行うため、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率の向上が図れ、かつ、その触媒担持工程が簡便である技術の開発が望まれるところである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、前記従来技術①～④が有する問題点を解消し、触媒担持工程が簡便であると共に、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率の向上が図れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率（油分収率）を達成し得る石炭の液化方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係る石炭の液化方法は、請求項1～3記載の石炭の液化方法としており、それは次のような構成としたものである。即ち、請求項1記載の石炭の液化方法は、石炭を溶剤及び触媒の共存下で水添する水添工程を含む石炭の液化方法において、前記触媒として石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に可溶な遷移金属化合物を用い、かつ、水添工程に先立って、前記触媒を前記有機溶媒に溶解させてなる溶液を石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより石炭に触媒を担持させることを特徴とする石炭の液化方法である（第1発明）。

【0010】請求項2記載の石炭の液化方法は、前記有機溶媒として25℃における石炭に対する平衡膨潤値が1.3以上の有機溶媒を用いる請求項1記載の石炭の液化方法である（第2発明）。

【0011】請求項3記載の石炭の液化方法は、前記遷移金属化合物が、鉄のカルボン酸塩、又は／及び、ニッケルのカルボン酸塩である請求項1又は2記載の石炭の液化方法である（第3発明）。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は石炭の液化方法に係わり、例えば次のようにして実施する。水添工程に先立って、先ず、原料の石炭に対して膨潤能を有する有機溶媒を準備すると共に、触媒として前記有機溶媒に可溶な遷

移金属化合物を準備する。次に、前記触媒（遷移金属化合物）を前記有機溶媒に溶解させて溶液を得る。次に、この溶液を原料の石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより前記原料石炭に触媒を担持させる。このとき、前記触媒が溶解した溶液が石炭内部にまで侵入し、その後、この溶液中の有機溶媒が除去されるので、上記触媒の担持は石炭表面だけでなく、石炭内部も行われ、従って、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が向上した状態のものとなる。又、以上の工程は煩雑ではなく、簡便に行い得る。

【0013】しかる後、上記触媒を担持した原料石炭を溶剤と混合してスラリー状混合体とし、高温高压下で水素ガスを添加して水添反応を起こさせ、液化させる。これにより、石炭を溶剤及び触媒の共存下で水添する水添工程が行われる。

【0014】このようにすると、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が向上した状態で、水添工程が行われるので、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率を達成し得る。

【0015】かかる本発明の実施の形態からもわかるように、本発明に係る石炭の液化方法によれば、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率的向上が図れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率（油分収率）を達成し得るようになる。又、触媒担持工程が簡便である。

【0016】この詳細を以下説明する。本発明者らは、前記従来技術①～③に比して触媒の活性をより効率よく発現させ得る触媒の使用方法を探索すべく、鋭意研究を行った。その結果、予め（水添工程に先立って）、触媒を溶解して含む有機溶媒を石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより、石炭表面のみならず、石炭内部にも触媒を存在させ、それにより、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率的大幅な向上が図れ、ひいては、水添工程での石炭の液化反応において油分収率を大幅に向上し得、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率を達成し得ることがわかった。

【0017】本発明は、かかる知見に基づきなされたものである。即ち、本発明に係る石炭の液化方法（第1発明）は、前記の如く、石炭を溶剤及び触媒の共存下で水添する水添工程を含む石炭の液化方法において、前記触媒として石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に可溶な遷移金属化合物を用い、かつ、水添工程に先立って、前記触媒を前記有機溶媒に溶解させてなる溶液を石炭に含浸させて石炭を膨潤させた後、有機溶媒を除去することにより石炭に触媒を担持させることを特徴とする石炭の液化方法としている。故に、本発明に係る石炭の液化方法によれば、前記従来技術①～③の場合に比較して、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率的向上が図れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率（油分収率）を達成し得る。

【0018】又、本発明に係る石炭の液化方法は、前記の如き簡単なプロセスによって触媒を石炭に担持させるので、触媒担持工程が煩雑でなく、前記従来技術④の場合に比して簡便である。

【0019】本発明において、石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に触媒を溶解させてなる溶液を石炭に含浸させて石炭を膨潤させるが、この膨潤とは石炭が前記溶液中の有機溶媒を吸収して膨張する現象のことである。この場合、有機溶媒の膨潤能は、下記①式により求められる平衡膨潤値で表される。

【0020】平衡膨潤値＝有機溶媒中で膨潤が平衡に到達した時の石炭の体積 $V_1$ ／膨潤前の石炭の体積 $V_0$  —— ①式

【0021】平衡膨潤値の測定は、例えば図1に示す溶液膨潤能測定装置を用いて次のような方法により行う。即ち、石炭5を精秤し、測定器1内のフィルター6の上部の膨潤室2内に封入した後、測定器1内を真空ポンプを用いて脱気する。このとき、ピストン3の高さ水準から膨潤前の石炭5の体積 $V_0$ を求めておく。次に、測定容器1内に溶媒4を加える。その後、ピストン3の移動量から石炭5の体積増加を記録し、この体積増加が平衡に到達した時の石炭の体積（即ち、溶媒中で膨潤が平衡に到達した時の石炭の体積） $V_1$ をピストン3の高さ水準から求める。このようにして求めた $V_0$ 及び $V_1$ より、前記①式を用いて平衡膨潤値を算出する。ここで、測定系の温度（即ち、溶媒4及び石炭5の温度）は一定に保持され、その温度が例えば25℃の場合には25℃での平衡膨潤値が求められる。

【0022】前記有機溶媒としては25℃における石炭に対する平衡膨潤値が1.3以上の有機溶媒を用いることが望ましい（第2発明）。それは、平衡膨潤値が1.3未満の場合は、石炭の膨潤が不十分となり、そのため、触媒を溶解して含む有機溶媒の石炭内部への侵入が起こり難くなり、ひいては石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率的向上が不十分となる傾向にあるからである。かかる石炭の膨潤の程度を増大させ、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率的向上するためには、前記有機溶媒の石炭に対する平衡膨潤値は1.3以上で大きいほどよく、このような点から更には1.5以上にするのが望ましい。

【0023】25℃における石炭に対する平衡膨潤値が1.3以上の有機溶媒としては、石炭に対する親和性に優れたテトロヒドロフラン、メタノール、ピリジン等の極性有機溶媒が挙げられ、これらを好適に使用することができる。

【0024】前記石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒に可溶な遷移金属化合物としては、鉄、ニッケル、コバルト又はモリブデンの化合物が挙げられる。これらの中で、鉄のカルボン酸塩、ニッケルのカルボン酸塩を使用することが望ましい（第3発明）。それは、鉄のカルボ

ン酸塩やニッケルのカルボン酸塩は、コバルト化合物、モリブデン化合物等の如き他の遷移金属化合物に比して、前記有機溶媒に対する溶解度が高いため、膨潤した石炭内部の細孔の奥深くまで侵入しやすく、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が向上するばかりでなく、安価で入手しやすいという利点があるからである。上記鉄又はニッケルのカルボン酸塩としては、鉄又はニッケルの蟻酸塩、酢酸塩、トリフロロ酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等を使用することができる。

【0025】以下に、石炭に触媒を担持させる工程について説明する。石炭としては、褐炭等の低炭化度炭（炭化度の低い石炭）の他、亜瀝青炭や瀝青炭を使用することができるが、有機溶媒の石炭膨張作用をより発現させるためには、水分量を15質量%以下程度に乾燥した石炭を使用することが好ましい。又、膨張の操作性（溶液の石炭への含浸のし易さ）を良くするためには、又、石炭の液化反応を有利に行うためには、約60メッシュより細かい粒度に粉碎された石炭を使用することが好ましい。

【0026】石炭の膨潤に用いる有機溶媒の使用量は、予め膨潤による有機溶媒の吸収量を測定し、膨潤にちょうど必要な量とする。こうして定めた量の有機溶媒に所定量の触媒の遷移金属化合物を溶解させ、得られた溶液（以下、触媒溶液という）を石炭の膨潤に使用する。

【0027】膨潤を行う温度は、特に限定されないが、通常は室温で十分な効果を得ることができ、石炭と触媒溶液との混合後、3〜24時間放置すれば石炭の膨潤は完了する。このとき、必要に応じて攪拌を実施する。

【0028】上記膨潤後、加熱乾燥等の乾燥処理により、石炭中の触媒溶液中の有機溶媒が除去される。このとき、減圧下に乾燥する方が有機溶媒除去の所要時間を短縮できて有利である。乾燥時に蒸発した有機溶媒は、凝縮器により回収して再使用することができる。

【0029】このようにして触媒が担持された石炭が得られる。この石炭は、液化溶剤と混合され、石炭スラリーとして予熱器から液化反応器に送られ、好適に石炭液化反応に供することができる。

【0030】ところで、従来、知られている（使用されている）遷移金属化合物の触媒は、殆どの場合、硫化された状態で石炭液化用触媒として作用するので、殆どの場合には石炭の水添反応の時点で硫化されていることが必要とされる。従って、石炭中に比較的多量の硫黄或いは硫黄化合物が含有されている場合には、この硫黄或いは硫黄化合物を硫化剤とし、原料石炭中の硫黄或いは硫黄化合物の含有量が少ない場合には、単体硫黄又は硫黄化合物を硫化剤として添加するのが通例である。

【0031】これに対し、本発明に係る触媒は、前記の如く石炭に担持されており、石炭の水添反応の時点では水素化活性の高いゼロ価の金属を生成するので、必ずしも硫化されている必要はなく、硫化剤を使用しなくても従来の遷移金属化合物の触媒において硫化剤を使用した

時と同等の液化反応成績（液化反応促進効果）を得ることができるという特徴がある。上記ゼロ価の金属は、例えば触媒が $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ の場合、次のような反応により生成する。ここで、Rは $\text{CH}_3$ 、H又はアルキル基である。

【0032】

加熱



【0033】本発明に係る石炭に担持された触媒は、前述の如く、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が大幅に向上しているので、高活性であり、そのため、触媒の使用量を従来の触媒の場合に比べて大幅に下げることが可能であり、乾燥炭基準の触媒使用量は1質量%以下でも充分高い液化率を達成することができる。

【0034】本発明に係る石炭に担持された触媒が高活性（石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が低いこと）を発現する理由については、以下のように考えられる。

【0035】石炭は高度に架橋された高分子化合物であり、石炭粒子内部においては鎖状の分子が水素結合やファンデルワールス力による結合によって凝集していると考えられる。石炭と親和性を有するある種の有機溶媒と混合した場合には、上記結合は部分的に切断され、鎖状分子の凝集がほどけて有機溶媒が石炭内部に侵入し、石炭粒子全体の凝集がほどけて石炭粒子が膨張し、石炭内部に有機溶媒を含んだ状態となる。これが石炭の膨潤現象である。

【0036】本発明においては、触媒の遷移金属化合物を溶解させた有機溶媒を石炭に含浸させて石炭を膨潤させるので、触媒成分は有機溶媒とともに石炭内部の鎖状の分子間にまで侵入することができる。この後、有機溶媒は蒸発し除去されるが、触媒成分はそのまま残留し、石炭表面のみならず、石炭内部にも触媒成分が高度に分散し石炭に担持された状態となる。

【0037】従って、本発明に係る石炭に担持された触媒は、従来の触媒使用方法の場合に比べ、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率が格段に優れており、そのため、液化反応において少ない触媒使用量で高い液化活性を発現すると考えられる。

【0038】本発明において、石炭の水添工程での水添反応条件は、特に限定されるものではないが、350〜500℃の反応温度、7〜20MPaの水素分圧、10〜120分の反応時間という反応条件で有利に石炭を液化し、高い油収率を得ることができる。水添反応で得られる水添生成物は、ガス成分や触媒等の固形分等を分離した後、油分として回収されてもよいが、通常は該分離後の油分は蒸留塔に送られ所望の目的物（重質油、中質油、軽質油等）に分離され回収されると共に、その重質油等の一部はスラリー調製工程に戻され、溶剤として繰り返し循環使用される。

【0039】

## 【実施例】

(実施例1) 石炭として乾燥した豪州ヤルーン褐炭、石炭に対する膨潤能を有する有機溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、触媒の遷移金属化合物としてトリフロロ酢酸鉄 (Fe-TFAA) を準備した。

【0040】上記ヤルーン褐炭 (乾燥炭) : 0.5g に対し、乾燥炭基準で (乾燥した褐炭に対し) 鉄として3.0 質量%に相当する量のトリフロロ酢酸鉄を0.35 ml (cc) のテトラヒドロフランに添加し溶解させて得た溶液 (触媒溶液) を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してテトラヒドロフランを除去し、触媒としてトリフロロ酢酸鉄を担持したヤルーン褐炭を得た。

【0041】次に、内容積: 6.6ml の上下攪拌式オートクレーブに、上記トリフロロ酢酸鉄を担持したヤルーン褐炭を無担持乾燥炭基準で (トリフロロ酢酸鉄を除き、担持していない状態としたときの乾燥炭に対し) 0.5g に相当する量、液化溶剤 (スラリー化溶剤) としてテトラリンを1.25g、及び、上記トリフロロ酢酸鉄 (触媒) 中の鉄を硫化する硫化剤として上記トリフロロ酢酸鉄中の鉄の4倍モル量の二硫化炭素を仕込むと共に、初圧6MPaの水素を仕込み、しかる後、450℃で1時間の液化反応を行った。

【0042】上記液化反応後、反応生成物をオートクレーブから取り出し、テトラヒドロフランにより溶剤分別を行い、無担持乾燥炭基準のテトラヒドロフラン可溶分の割合 (石炭からテトラヒドロフランに可溶な油分等に転化した割合) を求め、これを液化率とした。その液化率をその他の実施例及び比較例での液化率とともに表1に示す。

【0043】(実施例2) 0.35 ml のテトラヒドロフランへのトリフロロ酢酸鉄の添加量を乾燥炭基準で鉄として0.5 質量%に相当する量とした。この点を除き、実施例1と同様の方法により、トリフロロ酢酸鉄を担持したヤルーン褐炭を得、そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0044】(実施例3) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準で鉄として0.3 質量%に相当する量のトリフロロ酢酸鉄を0.35 ml のメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、トリフロロ酢酸鉄を担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0045】(実施例4) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準で鉄として3.0 質量%に相当する量の蟻酸鉄 (Fe-FA) を0.35 ml のピリジンに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しな

がら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してピリジンを除去し、触媒として蟻酸鉄を担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0046】(実施例5) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準で鉄として3.0 質量%に相当する量の酢酸鉄 (Fe-AA) を0.35 ml のメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、触媒として酢酸鉄を担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0047】(実施例6) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準でニッケルとして0.3 質量%に相当する量のトリフロロ酢酸ニッケル (Ni-TFAA) を0.35 ml のメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、触媒としてトリフロロ酢酸ニッケルを担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0048】(実施例7) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準でニッケルとして0.3 質量%に相当する量の蟻酸ニッケル (Ni-FA) を0.35 ml のピリジンに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してピリジンを除去し、触媒として蟻酸ニッケルを担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0049】(実施例8) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準でニッケルとして0.3 質量%に相当する量の酢酸ニッケル (Ni-AA) を0.35 ml のメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、触媒として酢酸ニッケルを担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0050】(実施例9) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭: 0.5g に対し、乾燥炭基準でコバルトとして0.3 質量%に相当する量のトリフロロ酢酸コバルト (Co-TFAA) を0.35 ml のメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤

したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、触媒としてトリフロロ酢酸コバルトを担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0051】(実施例10) 乾燥した豪州ヤルーン褐炭:0.5gに対し、乾燥炭基準でモリブデンとして0.3質量%に相当する量のトリフロロ酢酸モリブデン(Mo-TFAA)を0.35 mlのメタノールに溶解させて得た触媒溶液を、25℃で添加し、ときどき攪拌しながら12時間かけて含浸させ、上記ヤルーン褐炭を膨潤させた。次いで、この膨潤したヤルーン褐炭を60℃で3時間減圧乾燥してメタノールを除去し、触媒としてトリフロロ酢酸モリブデンを担持したヤルーン褐炭を得た。そして、実施例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0052】(比較例1) 内容積:6.6mlの上下攪拌式オートクレーブに、乾燥した豪州ヤルーン褐炭を0.5g、液化溶剤(スラリー化溶剤)としてテトラリンを1.25g、及び、触媒として乾燥炭基準で鉄として3.0質量%に相当する量の硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )を仕込むと共に、初圧6 MPaの水素を仕込み、しかる後、450℃で1時間の液化反応を行った。そして、実施例1と同様の方法により、液化率を求めた。

【0053】(比較例2) 硫化鉄の量を乾燥炭基準で鉄として0.5質量%に相当する量とした。この点を除き、比較例1と同様の方法により、液化反応を行い、液化率を求めた。

【0054】(比較例3) 内容積:6.6mlの上下攪拌式オートクレーブに、乾燥した豪州ヤルーン褐炭を0.5g、液化溶剤(スラリー化溶剤)としてテトラリンを1.25g、乾燥炭基準で鉄として3.0質量%に相当する量のトリフロロ酢酸鉄( $\text{Fe-TFAA}$ )、及び、硫化剤として上記トリフロロ酢酸鉄中の鉄の4倍モル量の二硫化炭素を仕込むと共に、初圧6 MPaの水素を仕込み、しかる後、450℃で1時間の液化反応を行った。そして、実施例1と同様の方法により、液化率を求めた。

【0055】(比較例4) 内容積:6.6mlの上下攪拌式オートクレーブに、乾燥した豪州ヤルーン褐炭を0.5g、テトラリンを1.25g、乾燥炭基準でニッケルとして0.3質量%に相当する量の蟻酸ニッケル( $\text{Ni-FA}$ )、及び、該蟻酸ニッケル中の鉄の4倍モル量の二硫化炭素を仕込

むと共に、初圧6 MPaの水素を仕込み、しかる後、450℃で1時間の液化反応を行った。そして、実施例1と同様の方法により、液化率を求めた。

【0056】表1からわかる如く、同一の触媒の添加量で実施例と比較例を比較すると、触媒の添加量が該触媒中の金属として乾燥炭基準で0.3質量%である場合において、実施例での液化率は比較例での液化率よりも高く、又、触媒の添加量が該触媒中の金属として乾燥炭基準で3.0質量%である場合においても、実施例での液化率は比較例での液化率よりも高い。又、実施例の場合は、少量の触媒添加量(0.3質量%)であっても、比較例における多量の触媒添加量(3.0質量%)の場合と同等もしくはそれ以上の高い液化率が得られていることもわかる。

【0057】例えば、実施例1と比較例1とを比較すると、両者は触媒の添加量が3.0質量%である点において共通するが、液化率が相違し、実施例1での液化率(91質量%/maf)は比較例1での液化率(81質量%/maf)よりも極めて高い。実施例1と比較例3とを比較すると、両者は触媒がトリフロロ酢酸鉄であり、その添加量が3.0質量%である点において共通するが、実施例1での液化率は比較例3での液化率(85質量%/maf)よりも高いことがわかる。

【0058】実施例2と比較例2とを比較すると、両者は触媒の添加量が0.5質量%である点において共通するが、実施例2での液化率(83質量%/maf)は比較例2での液化率(75質量%/maf)よりも高い。実施例2と比較例3とを比較すると、両者は触媒がトリフロロ酢酸鉄である点において共通し、実施例2での触媒の添加量は比較例3での触媒の添加量の1/6であるが、実施例2での液化率は比較例3での液化率とほぼ同等であることがわかる。

【0059】実施例7と比較例4とを比較すると、両者は触媒が蟻酸ニッケルであり、その添加量が0.3質量%である点において共通するが、実施例7での液化率(95質量%/maf)は比較例4での液化率(73質量%/maf)よりも高いことがわかる。

【0060】

【表1】

	触媒	触媒添加量 (質量%金属 /乾燥炭)	膨潤用 有機溶媒	液化率 (質量% /maf)
実施例1	Fe-TFAA *1	3.0	THF	91
実施例2	Fe-TFAA *2	0.5	THF	83
実施例3	Fe-TFAA *3	0.3	メタノール	80
実施例4	Fe-FA *4	3.0	ピリジン	92
実施例5	Fe-AA *5	3.0	メタノール	91
実施例6	Ni-TFAA *6	0.3	メタノール	96
実施例7	Ni-FA *7	0.3	ピリジン	95
実施例8	Ni-AA *8	0.3	メタノール	98
実施例9	Co-TFAA *1	0.3	メタノール	78
実施例10	Mo-TFAA *1	0.3	メタノール	83
比較例1	FeS <sub>2</sub>	3.0	なし	83
比較例2	FeS <sub>2</sub>	0.5	なし	75
比較例3	Fe-TFAA *1	3.0	なし	85
比較例4	Ni-FA *7	0.3	なし	73

注) \*1 ---  $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*2 ---  $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*3 ---  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*4 ---  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*5 ---  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*6 ---  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*7 ---  $\text{Co}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

\*8 ---  $\text{Mo}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

# 【0061】

【発明の効果】本発明に係る石炭の液化方法によれば、触媒担持工程が簡便であると共に、石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率の向上が図れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高い石炭液化率（油分収率）を達成し得るようになる。即ち、前記従来技術④の場合に比較して触媒担持工程が簡便になり、前記従来技術①～③の場合に比較して石炭内部の反応性部位と触媒との接触効率に優れ、ひいては、少量の触媒添加量であっても高\*

\*い石炭液化率（油分収率）を達成し得るようになる。従って、従来よりも、経済的に安価で効率良く液化油を製造することができるようになる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 石炭に対する有機溶媒の膨潤能の測定に用いられる装置の一例を示す側断面図である。

## 【符号の説明】

1ー測定器、2ー膨潤室、3ーピストン、4ー溶媒、5ー石炭、6ーフィルター。

【図1】

